

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 643 159 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94113440.5**

(51) Int. Cl.⁶: **D01F 6/70**

(22) Anmeldetag: **29.08.94**

(30) Priorität: **10.09.93 DE 4330725**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.95 Patentblatt 95/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE GB IE IT NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **Kausch, Michael, Dr.**
Semmelweisstrasse 151

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: **Wolf, Karl-Heinz, Dr.**

Pfarrer-Maybaum-Weg 6

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: **Klein, Wolfgang, Dipl.-Ing.**

Am Rübenweg 2A

D-41540 Dormagen (DE)

Erfinder: **Schmitz, Konrad, Dipl.-Ing.**

Am Trappenbroich 14

D-50259 Pulheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern durch Einspinnen einer Kombination von Polydimethylsiloxan und ethoxyliertem Polydimethylsiloxan.

(57) Die Erfindung betrifft ein Spinnverfahren, insbesondere ein Trockenspinnverfahren, zur Herstellung von Elastanfasern, indem der Elastanspinnlösung vor dem Verspinnen von 0,8 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan einer Viskosität von 50 bis 300 cSt und 0,2 bis 0,6 Gew.-% ethoxyliertes Polydimethylsiloxan einer Viskosität von 20 bis 150 cSt zugesetzt werden.

EP 0 643 159 A1

Die Erfindung betrifft ein Spinnverfahren, insbesondere ein Trockenspinnverfahren, zur Herstellung von Elastanfasern, in dem der Elastanspinnlösung vor dem Verspinnen von 0,8 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan einer Viskosität von 50 bis 300 cSt und 0,2 bis 0,6 Gew.-% ethoxyliertes Polydimethylsiloxan einer Viskosität von 20 bis 150 cSt zugesetzt werden.

5 Unter Elastanfasern werden Fasern verstanden, die zu mindestens 85 Gew.-% aus segmentierten Polyurethanen bestehen. Die elastischen und mechanischen Eigenschaften solcher Fasern werden dadurch erreicht, daß zur Herstellung der Elastanfasern beispielsweise Polyharnstoff-Polyurethane aus aromatischen Diisocyanaten verwendet werden. Derartige Elastane werden üblicherweise durch Verspinnen von Lösungen nach dem Naßspinn- oder bevorzugt nach dem Trockenspinnverfahren hergestellt. Als Lösungsmittel eignen sich in beiden Verfahren polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid
10 und bevorzugt Dimethylacetamid.

Handelsgarne, die aus solchen Fasern hergestellt werden, sind seit langen Jahren bekannt. Wichtigstes Einsatzgebiet für diese Fasern ist die elastifizierende Funktion für Wäsche-, Mieder- und Badestoff sowie der Einsatz in Strumpfbündeln, Sockenrändern oder elastischen Bändern. Mit Abstand die größte Menge an Elasthan-Filamentgarnen wird auf Kettenwirk- und Raschelmaschinen für die großen Einsatzgebiete Bade- und Miedermoden verarbeitet. Dazu werden z.B. auf einer "Expander-Schäranlage" unter konstanter, geregelter Verdehnung bis zu 1500 Fäden nebeneinander auf einen Kettbaum gewickelt. Eine Kette, bestehend aus mehreren Kettbäumen, wird dann zusammen mit einer oder mehreren Ketten nichtelastischer Grundgarne (z.B. Polyamid) zu einer Breitware verarbeitet. Durch Färben und Ausrüsten dieser Waren werden elasthanhaltige Stoffe mit Elasthanfaseranteilen von max. ca. 20% hergestellt, die durch diese nachgeschalteten Prozesse nicht nur Farbe und Aussehen, sondern auch ihre endgültigen textiltechnologischen und mechanischen (elastischen) Eigenschaften erhalten.

In diesem Stadium der Fertigung stellt sich erst heraus, daß die Textilwaren, wenn sie in einem einheitlichen Farbton gefärbt sind, oft sichtbare, streifenförmige Ungleichmäßigkeiten aufweisen, die die Textile unbrauchbar oder nur eingeschränkt verwendbar machen. Als Ursachen für diese Streifigkeit werden 25 Ungleichmäßigkeiten in Dicke bzw. Dehnkraft der eingesetzten Elastanfäden vermutet, wobei die genaue Zuordnung der Ursache sehr schwierig ist, da die unerwünschte Streifigkeit erst nach der Durchführung einer Vielzahl von Verfahrensschritten erkannt werden kann.

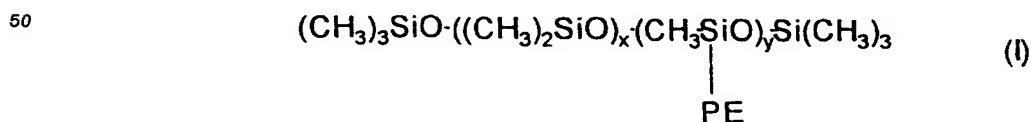
Aufgabe dieser Erfindung ist es, verbesserte Elastan-Fasern zur Verfügung zu stellen, die nach
30 Verarbeitung auf Kettwirkmaschinen in gefärbten und ausgerüsteten textilen Stoffen eine deutlich geringere
Streifigkeit erzeugen, ohne die Verarbeitbarkeit in den zur Herstellung der Ware benötigten Zwischenschrit-
ten zu beeinträchtigen.

Überraschend wurde gefunden, daß dieses Ziel dadurch erreicht werden kann, daß man vor dem Verspinnen der Polyurethan-Harnstoff-Lösung zu dieser Lösung ein Gemisch aus Polydimethylsiloxan (PDMS) einer Viskosität von 50 bis 300 cSt und ethoxyliertem Polydimethylsiloxan zugibt und anschließend den Spinnvorgang durchführt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern aus Polyharnstoff-Polyurethanen durch Trockenspinnen oder Naßspinnen mit den Schritten Verspinnen, Entfernen des Spinnlösungsmittels, Präparieren, gegebenenfalls Drallen und Wickeln der gesponnenen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß der Spinnlösung vor dem Verspinnen

A) von 0,8 bis 2 Gew.-% Polydimethylsiloxan einer Viskosität von 50 bis 300 cSt und

B) von 0,2 bis 0,6 Gew.-% ethoxyliertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 20 bis 150 cSt, jeweils gemessen bei 25 °C mit einem Kugelfallviskosimeter, zugesetzt werden, wobei sich die angegebenen Gewichtsprozent auf den Gehalt der Siloxane in der fertigen Faser beziehen. Eine Viskosität von 50 cSt beim eingesetzten PDMS darf hierbei auf keinen Fall unterschritten werden, da sonst der erwünschte Effekt nicht mehr auftritt. Die einsetzbaren ethylenoxidmodifizierten Polydimethylsiloxane haben bevorzugt folgende allgemeine Formel: I



55 wobei PE der einbindige Rest $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O(Eo)}_m\text{Z}$ ist.

In dieser Formel bedeutet Eo = Ethylenoxyd und Z ist entweder Wasserstoff oder ein C₁-C₆-Alkylrest. x, y und m sind ganze Zahlen größer oder gleich 1, die bevorzugt so gewählt sind, daß Formel (I) das

Molekulargewicht von 4.000 nicht überschreitet.

Produkte dieser Art werden zum Beispiel von der Firma Union Carbide unter dem Handelsnamen Silwet® hergestellt. Für den erfindungsgemäßen Einsatz geeignet sind insbesondere solche Typen, die in ihrer Viskosität von 20 und 150 cSt liegen und ein Molekulargewicht von ca. 600 bis 4000 aufweisen. Wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben, beziehen sich alle Molekulargewichtsangaben auf das Zahlenmittel (M_n).

Das Einspinnen von reinem Polydimethylsiloxan (PDMS) ist grundsätzlich bekannt. Es wird zum Beispiel beschrieben in DE-A-3 912 510, in der die Herstellung von Elastanen nach einem speziellen Spinnverfahren, namentlich einem Trockenspinnverfahren zur Herstellung grobtrichteriger Elastanfasern unter Einleitung von überhitzten Wasserdampf, beschrieben ist. Siliconöle werden dort unter anderen möglichen Zusätzen als Fließverbesserer genannt. Die US-Patentschrift 4 973 647 erwähnt ebenfalls das Einspinnen von Siliconöl. In keinem Dokument wird etwas über die Auswirkungen des Öls nach der Weiterverarbeitung ausgesagt. Eine spezielle Kombination von Ölen bestimmter Eigenschaften einzuspinnen, wird dort nicht erwähnt.

Auch das Einspinnen von amylsiloxan-modifizierten Polydimethylsiloxanölen, das nicht Gegenstand der Erfindung ist, ist aus der Schrift DE-AS 1 469 452 bekannt.

Keine dieser Veröffentlichungen gibt einen Hinweis darauf, ob das Einspinnen von reinem oder modifiziertem PDMS die Fasereigenschaften, insbesondere die optische Gleichmäßigkeit von elastischer Kettwirkware aus diesen Elastanfasern, beeinflussen bzw. verbessern könnte.

Das Auftragen von Gemischen aus Polydimethylsiloxan und polyethermodifizierten PDMS auf den fertig gesponnenen Elastanfaden per Tauchen, Spraysen oder mittels Rolle ist gleichfalls bekannt (siehe hierzu JP 57 128 276 oder JP 03 146 774).

Das Aufbringen derartiger Präparationsöle dient dazu, die Ablaufeigenschaften der Elastanfasern bei Schär- und Wirkprozessen zu verbessern. Das Einspinnen der Gemische wird in diesen Schriften nicht erwähnt. Ebenso gibt es auch keinen Hinweis darauf, daß Gemische, insbesondere solche mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, eingesponnen in die Elastanfasern eine Verbesserung der optischen Eigenschaft von erhaltener Kettwirkware bewirken.

Die Herstellung der Polyharnstoff-Polyurethane erfolgt nach an sich bekannten Verfahrensweisen. Besonders bewährt hat sich der synthetische Aufbau der Faserrohstoffe nach dem Prepolymerverfahren, wobei in der ersten Verfahrensstufe ein langkettiges Diol im Lösungsmittel oder in der Schmelze mit einem Diisocyanat zu einem Prepolymer so umgesetzt wird, daß das Reaktionsprodukt Isocyanatendgruppen enthält.

Als Diole sind einerseits Polyesterdiol und andererseits Polyetherdiol bevorzugt. Weiterhin kommen Mischungen aus Polyester- und Polyetherdiolen in Frage. Die Diole haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von 1000 bis 6000.

Als Polyesterdiol sind z.B. Dicarbonsäurepolyester geeignet, die sowohl mehrere unterschiedliche Alkohole wie auch mehrere unterschiedliche Carbonsäuren enthalten können. Besonders geeignet sind Mischpolyester aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol im molaren Verhältnis 1:0,7:0,43. Geeignete Polyester haben bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 bis 4000.

Als Polyetherdiol eignen sich z.B. Polytetramethylenoxiddiol, vorzugsweise mit Molekulargewichten von 1000 bis 2000.

Es können auch Polyester- oder/und Polyetherdiol in Kombination mit Diolen, die tertiäre Aminogruppen enthalten, eingesetzt werden. Besonders geeignet sind z.B. N-Alkyl-N,N-bis-hydroxyalkylamine. Als Komponenten seien hier beispielsweise genannt:

4-tert.-Butyl-4-azaheptandiol-2,6, 4-Methyl-4-azaheptandiol-2,6, 3-Ethyl-3-azapentandiol-1,5, 2-Ethyl-2-dimethylaminomethyl-1,3-propandiol, 4-tert.-Pentyl-4-azaheptandiol-2,6, 3-Cyclohexyl-3-azapentandiol-1,5, 3-Methyl-3-azapentandiol-1,5, 3-tert.-Butylmethyl-3-azapentandiol-1,5 und 3-tert.-Pentyl-3-azapentandiol-1,5.

Bei der Synthese der Elastanrohstoffe werden die üblichen aromatischen Diisocyanate gegebenenfalls in Mischung mit geringen Anteilen von aliphatischen Diisocyanaten verwendet. Besonders brauchbare Ergebnisse werden mit den nachstehenden Diisocyanaten erhalten:

2,4-Toluylendiisocyanat sowie entsprechende Isomerengemische, außerdem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat bzw. entsprechende Isomerengemische. Selbstverständlich ist es möglich, Mischungen von aromatischen Diisocyanaten zu verwenden.

Eine andere Ausführungsform der Synthese von erfindungsgemäßen Elastanrohstoffen besteht darin, Polyester- und Polyether-Polyurethan-Prepolymere zu mischen und anschließend in bekannter Weise zu Polyharnstoff-Polyurethanen umzusetzen. Das für den jeweiligen technischen Zweck günstige Mischungsverhältnis von Polyester- und Polyetherdiolen läßt sich durch Vorversuche einfach ermitteln.

Bei der Polyharnstoff-Polyurethan-Synthese werden die gewünschten Harnstoffgruppen durch eine Kettenverlängerungsreaktion in die Makromoleküle eingeführt. Üblicherweise werden die in der Prepolymerstufe synthetisierten Makro-diisocyanate in Lösung mit Diaminen umgesetzt. Geeignete Diamine sind z.B. Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, 1,3-Cyclohexandiamin, Isophorondiamin sowie Gemische dieser Diamine. Durch die Verwendung einer geringen Menge an Monoaminen, z.B. Diethylamin oder Dibutylamin, während der Kettenverlängerung kann das gewünschte Molekulargewicht eingestellt werden. Die Kettenverlängerung selbst kann unter Verwendung von CO₂ als Retardierungsmittel ausgeführt werden.

Eine Mischung aus Polyester- und Polyether-Polyurethan-Harnstoffen kann auch nach Abschluß der Elastan-Synthese noch durchgeführt werden.

Die beschriebenen Reaktionen werden gewöhnlich in einem inerten polaren Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid oder dergleichen, durchgeführt.

Die Silikonöle werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Konzentrationen von 0,8 bis 2 Gew.-%, betreffend das Polydimethylsiloxan bzw. 0,2 bis 0,6 Gew.-%, betreffend das ethoxylierte Polydimethylsiloxan eingebracht. Das Gewichtsverhältnis von PDMS zu ethoxyliertem PDMS in der fertigen Phase beträgt bevorzugt von 1:1 bis 5:1. Die Konzentrationsangaben bedeuten den Gehalt an Öl im fertig gesponnenen Elastanfilament. Das Einbringen der Öle erfolgt mit Hilfe eines Stammansatzes, in dem die Öle zusammen mit anderen Spinnhilfsmitteln, wie z.B. einem Antihafmittel im Lösungsmittel, z.B. Dimethylacetamid, dispergiert werden. Anschließend wird dieser Stammansatz über einen Statik- oder anderen Mischer der Spinnlösung zugemischt. Die Konzentration beider Silikonöle zusammen im Stammansatz betragen bevorzugt von 15 bis 22 Gew.-%.

Die Elastanfilamente werden aus der erhaltenen Spinnlösung anschließend nach dem Naßspinn- oder Trockenspinnverfahren, bevorzugt dem Trockenspinnverfahren, hergestellt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Fasern weisen bevorzugt einen Einzeltiter von 10 bis 160 dtex auf. Besonders bevorzugt sind multifile Fasern, bestehend aus 3 bis 5 koaleszierten Einzelkapillaren. Sie besitzen bevorzugt einen Titer von ca. 33 bis 55 dtex.

Nach dem Verlassen des Spinnwachtes können die Fasern noch mit einer üblichen Außenpräparation versehen werden, welche die Verarbeitung in den nachfolgenden Schär- und Wirkprozessen sichert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Elastanfasern sind weiterer Gegenstand der Erfindung.

Das nachfolgend beschriebene Testverfahren wurde benutzt, um zu zeigen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Elastanfäden eine deutlich bessere Gleichmäßigkeit der gewirkten Flächenware bewirken als solche, die nach einem Standardverfahren hergestellt wurden.

Beschreibung des Testverfahrens

Im ersten Schritt werden 1340 Fäden vom Titer dtex 45 auf einer Elastan-Schärmaschine (Typ DSE 50/30 der Fa. Karl Mayer, Oberhausen) mit einer Vorverstretchung von 156 % und einer Endverstretchung von 40 % auf zwei Teilkettbäume (TKBs) verschärt.

Im zweiten Schritt wird aus diesen Teilkettbäumen zusammen mit zwei TKBs aus Polyamid dtex 44/10 der Fa. SNIA eine elastische Kettwirkware hergestellt. Als Kettwirkmaschine wird ein Kettstuhl vom Typ HKS 2/E 32 (Fa. Karl Mayer, Oberhausen) eingesetzt. Die Fadeneinlaufwerte betragen für das Elastan 59,0 cm und für das Polyamid 160,0 cm.

Die so hergestellte Kettwirkware wird anschließend auf einem Dämpftisch mit Vibrationseinrichtung entspannt, wobei in der Rohware enthaltene Unterschiede in der Maschendichte und der Warenbreite weitgehend ausgeglichen werden.

Im weiteren Verfahren erfolgt auf einem Spannrähmen eine Heißluftfixierung im nicht vorgewaschenen Zustand während 40 sec bei 195 °C und einer Voreilung von 8 %. Die Fixierbreite beträgt 100 cm.

In einem separaten Spannrähmendurchgang wird die fixierte Ware kalt auf perforierte Färbebäume gewickelt.

Die Färbung erfolgt im Baumfärbeapparat, entweder in Weiß oder in Blau, wobei nach folgenden Standardrezepten gearbeitet wird:

A) Für die Farbe Weiß:

2,0 g/l Blankit IN (Fa. BASF AG; techn. Natriumdithionit)

2,0 % Blankophor CLE fl. (Fa. Bayer AG; optischer Aufheller für Polyamid, Elastan)

0,3 ml/l Essigsäure

Vor Zugabe aller Hilfsmittel wird der verschlossene Apparat zunächst ohne Flottenzirkulation mit Wasser gefüllt (gute Entlüftung). Die Zugabe der zuvor erwähnten Hilfsmittel erfolgt, nachdem die Zirkulationspumpe eingeschaltet und der vorgesehene Druck von 2,2/2,0 bar eingestellt ist. Das Aufheizen der Flotte

erfolgt bei 1 °C pro Minute, wobei bis 80 °C die Flottenrichtung Außen/Innen gewählt wird und ab 80 °C die Flotte von Innen nach Außen gepumpt wird. Nach Erreichen der vorgesehenen Endtemperatur von 90 °C beträgt die weitere Behandlungszeit noch 45 Minuten. Anschließend wird indirekt abgekühlt bis auf 70 °C, danach durch Zulauf von frischem, kaltem Wasser kontinuierlich gespült bis auf Raumtemperatur und abschließend noch einmal mit frischem Wasser gespült.

B) Für die Farbe Blau:

Die Vorgehensweise im Baumfärbeapparat entspricht weitgehend der für die Farbe Weiß, ausgenommen folgende Änderungen der Färbemittelzusammensetzung:

0,90 % Telon Lichtblau RR 182 % (Fa. Bayer AG; Säurefarbstoff)

0,05 % Telon Ectorange AGT 200 % (Fa. Bayer AG; Säurefarbstoff)

2,00 g/l Natriumacetat

1,50 % Levegal FTS (Fa. Bayer AG; Egalisiermittel, Mischung aus Sulfonat und Polyglykolether-Derivat)

0,30 ml/l Essigsäure

Färbezeit 60 min bei 98 °C.

Nach der Färbung werden die Färbebäume mit der nassen Ware dem Foulard vorgelegt, bei der Foulardpassage durch Spülwasser gefahren und gleichmäßig abgequetscht.

Die anschließende Zwischentrocknung erfolgt im Siebtrommeltrockner bei 120 °C mit einer Laufgeschwindigkeit von ca. 7 m/min. Im Auflauf des Siebtrommeltrockners wird die Ware abgetafelt.

Die zwischengetrocknete Ware wird abschließend im Spannrahmen bei einer Temperatur von 150 °C mit einer Warengeschwindigkeit von 10 m/min und einer Voreilung von 5 % fertig gespannt, wobei eine glatte Fertigware in vorgeschriebener Warenbreite resultiert, die im Spannrahmenauslauf aufgewickelt wird.

Die Beurteilung der optischen Gleichmäßigkeit erfolgt durch eine optische Kontrolle der fertigen gefärbten Ware sowohl im Durchlicht als auch im Auflicht und wird mittels einer Notenskala (Prüfnote), die von 1 bis 9 reicht, beurteilt. Diese Notenskala hat für alle Elastanfeinheiten Gültigkeit. Noten von 1 bis 3 lassen sich nur mit gröberen Titern (>dtex 80) erzielen. Für den hier beschriebenen dtex 45 stellt die Note 4 eine sehr gleichmäßige Ware dar, Note 5 entspricht nur noch einer guten Gleichmäßigkeit, Note 6 einer befriedigenden, aber immer noch 1a-Ware entsprechenden Gleichmäßigkeit.

Wird eine Ware mit Note 7 beurteilt, so ist sie nur noch als Sonderposten einsetzbar, Waren mit Noten von 8 bis 9 sind unverkäuflich.

Beispiele

Die folgenden Beispiele belegen die günstigere optische Gleichmäßigkeit von gefärbten Wirkwaren, die mit Elastanen gemäß der Erfindung hergestellt wurden.

Die Überlegenheit der Elastanfasern der Erfindung (siehe erfindungsgemäße Beispiele 1, 3, 5 und 7) werden im Vergleich zu Fasern deutlich, die sich in der Zusammensetzung nur in Bezug auf die Einspinnung der Gemische aus Polydimethylsiloxan und ethoxyliertem Polydimethylsiloxan unterscheiden (Beispiele: 2, 4, 6, 8 und 9).

In allen Beispielen wurden die Wirkwaren hergestellt aus einem Elastan-Polymeren, das aus einem Polyesterdiol vom Molekulargewicht 2000 hergestellt ist, welches aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol besteht, mit Methylen-bis(4-phenyldiisocyanat) ("MDI") gekappt und dann mit einem Gemisch von Ethylendiamin (EDA) und Diethylamin (DEA) kettenverlängert wurde.

Das Elastanpolymere für jedes der Beispiele wurde im wesentlichen nach dem gleichen Verfahren hergestellt.

In allen Fällen wurden 49,88 Gewichtsteile Polyesterdiol vom Molekulargewicht 2000 mit 1,00 Gewichtsteilen 4-Methyl-4-azaheptandiol-2,6 und 36,06 Gewichtsteilen Dimethylacetamid (DMAC) und 13,06 Gewichtsteilen MDI bei 25 °C gemischt, auf 50 °C erwärmt und 110 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um ein isocyanatgekapptes Polymeres mit einem NCO-Gehalt von 2,65 % NCO zu gewinnen.

In den Beispielen 1 und 2 wurden nach dem Abkühlen 100 Teile des gekappten Polymeren auf 25 °C heruntergekühlt und zu einer Lösung von 1,32 Gewichtsteilen EDA, 0,03 Gewichtsteilen DEA in 189,05 Teilen DMAC schnell untergemischt, so daß eine Spinnlösung des Polyurethan-Harnstoffs in DMAC mit einem Feststoffgehalt von 22,5 % entstand.

Durch Zugabe von Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurde das Molekulargewicht des Polymeren so eingestellt, daß eine Viskosität von 70 Pa.s/25 °C und eine inhärente Viskosität η_{inh} von 1,4 dl/g resultierte.

Für die restlichen Beispiele wurde die Kettenverlängerung wie folgt durchgeführt: 100 Teile des gekappten Polymeren wurden auf 20 °C heruntergekühlt und anschließend wurde diese Lösung mit 59,85 Gewichtsteilen DMAC verdünnt. Danach wurde diese Lösung in einem kontinuierlichen Reaktor mit einem

Gemisch von 1,23 Gewichtsteilen EDA, 0,08 Gewichtsteilen DEA und 60,72 Gewichtsteilen DMAC intensiv vermischt, so daß eine Spinnlösung aus Polyurethan-Harnstoff in DMAC mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 % und einer Viskosität von 50 Pa.s/50 ° C mit einer inhärenten Viskosität η_{inh} von 1,4 dl/g entstand.

Nach der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Herstellung der Polymeren wurde diesen ein Stammsatz von Additiven beigemischt. Dieser Stammsatz bestand aus 58,72 Gewichtsteilen DMAC, 10,32 Gewichtsteilen Cyanox® 1790 (Fa. American Cyanamid; Stabilisator), 5,16 Gewichtsteilen Tinuvin® 622 (Fa. Ciba Geigy; Stabilisator), 25,80 Gewichtsteilen 30 %iger Spinnlösung und 0,009 Gewichtsteilen des Farbstoffs Makrolexviolett® B (Fa. Bayer AG). Dieser Stammsatz wurde der Spinnlösung so zugesetzt, daß im fertigen Faden der Gehalt an Cyanox® 1790 1 Gew.-% und der Gehalt an Tinuvin® 622 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff des Faserpolymeren, betrug.

Dieser Spinnlösung wurde ein zweiter Stammsatz zugemischt, bestehend aus 30,94 Gewichtsteilen Titandioxid Typ RKB 2 (Fa. Bayer AG), 44,52 Gewichtsteilen Dimethylacetamid und 24,53 Gewichtsteilen 22 %iger Spinnlösung, in der Art, daß im fertigen Faden ein Titandioxidgehalt von 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan-Harnstoff-Polymere resultierte.

Dieser Spinnlösung wurden nun weitere Stammsätze zugemischt. Sie bestanden aus 4,4 Gewichtsteilen Magnesium-Stearat, 32,3 Gewichtsteilen DMAC, 41,2 Gewichtsteilen 30 %iger Spinnlösung und Anteilen an Polydimethylsiloxan und ethoxyliertem Polydimethylsiloxan, die so gewählt wurden, daß die in den Beispielen 1 bis 9 angegebenen Prozentgehalte in der fertigen Faser resultierten.

20 **Beispiel 1:** Additivgehalt in der fertigen Faser

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat

0,3 Gew.-% Silwet® L 7607 (Fa. Union Carbide; ethoxyliertes PDMS)

1,0 Gew.-% Baysilonöl ® M 100 (Fa. Bayer AG) mit einer Viskosität von 100 cST

25 **Beispiel 2 (Vergleich):** Additivgehalt in der fertigen Faser

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat ohne Polydimethylsiloxan

0,3 Gew.-% Silwet® L 7607

30 Bei den Beispielen 1 und 2 wurde die Spinnlösung durch Spinndüsen in einer typischen Spinnapparatur von 5 m Länge zu Filamenten mit einem Titer von 11 dtex trocken versponnen, wobei jeweils 4 Einzelfilamente zu koaleszierten Filamentgarnen von 44 dtex zusammengefaßt wurden und mit 330 m/min aufgewickelt wurden.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wird durch das erfindungsgemäße Einspinnen eines Gemisches von 35 Polydimethylsiloxan und ethoxyliertem Polydimethylsiloxan eine deutliche Verbesserung der optischen Gleichmäßigkeit, ausgedrückt durch eine Notenverbesserung um 0,76 Punkte, erzielt.

Tabelle 1

Verbesserung der optischen Gleichmäßigkeit gemäß der Erfindung			
Beispiel	Anzahl der Prüfungen	Prüfnote (Durchschnitt)	Bemerkungen
1	12	5,04	Erfindungsgemäß, Viskosität des PDMS: 100 cSt
2	10	5,80	Vergleich, <u>ohne</u> eingesponnenes PDMS

50 **Beispiel 3:** Additivgehalt in der fertigen Faser

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat

0,3 Gew.-% Silwet® L 7607 (Fa. Union Carbide)

1,0 Gew.-% Baysilonöl ® M 100 (Fa. Bayer AG) mit einer Viskosität von 100 cST

55 **Beispiel 4 (Vergleich):** Additivgehalt in der fertigen Faser

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat

0,3 Gew.-% Silwet® L 7607 (Fa. Union Carbide)

Im Falle der Beispiele 3 und 4 wurde die Spinnlösung in einer Spinnapparatur von 10 m Länge zu Filamenten mit einem Einzeltiter von 11 dtex trocken versponnen, wobei jeweils 4 Einzelfilamente zu koaleszierten Filamentgarnen von 44 dtex zusammengefaßt wurden und mit 500 m/min aufgewickelt wurden.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, konnte auch bei diesem geänderten Spinnverfahren eine deutliche Verbesserung der optischen Gleichmäßigkeit um 0,56 Punkte durch das erfindungsgemäße Vorgehen erzielt werden.

Tabelle 2

Verbesserung der optischen Gleichmäßigkeit gemäß der Erfindung bei geändertem Spinnverfahren:			
Beispiel	Anzahl der Prüfungen	Prüfnote (Durchschnitt)	Bemerkungen
3	64	5,50	Erfindungsgemäß, Viskosität des PDMS: 100 cSt
4	25	6,06	Vergleich, <u>ohne</u> eingesponnenes PDMS

Beispiel 5: Additivgehalt in der fertigen Faser

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat
 0,3 Gew.-% Silwet® L 7607
 1,0 Gew.-% Baysilonöl® M 100 mit einer Viskosität von 300 cST

Beispiel 6: (Vergleich)

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat
 0,3 Gew.-% Silwet® L 7607
 0,75 Gew.-% Baysilonöl® M 100 mit einer Viskosität von 100 cST

Beispiel 7:

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat
 0,3 Gew.-% Silwet® L 7607
 1,5 Gew.-% Baysilonöl® M 100 mit einer Viskosität von 100 cST

Beispiel 8: (Vergleich)

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat
 0,3 Gew.-% Silwet® L 7607
 1,0 Gew.-% amylsiloxanhaltiges PDMS

Beispiel 9: (Vergleich)

0,3 Gew.-% Magnesium-Stearat **ohne** ethoxyliertes Polydimethylsiloxan
 1,0 Gew.-% Baysilonöl® M 100 mit einer Viskosität von 100 cST

In der Versuchsserie für die Beispiele 5 bis 9 wurde die Spinnlösung ebenfalls durch Spinndüsen in einer Spinnapparatur von 10 m Länge zu Filamenten mit einem Titer von 11 dtex trocken versponnen, wobei jeweils 4 Einzelfilamente zu koaleszierten Filamentgarnen von 44 dtex zusammengefaßt wurden, welche mit 500 m/min aufgewickelt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

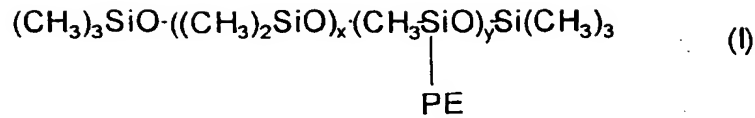
Tabelle 3

5	Verbesserung der optischen Gleichmäßigkeit gemäß der Erfindung im Vergleich zu nicht erfindungsgemäßen Einspinnungen:			
	Beispiel	Anzahl der Prüfungen	Prüfnote (Durchschnitt)	Bemerkungen
10	5	1	4,83	Erfindungsgemäß, Viskosität des PDMS: 300 cSt
	6	3	5,25	Erfindungsgemäß, Viskosität des PDMS: 100 cSt aber Konzentration erniedrigt auf 0,75 %
15	7	1	4,50	Erfindungsgemäß, Viskosität des PDMS: 100 cSt aber Konzentration erhöht auf 1,5 %
	8	3	5,58	Vergleich, PDMS ersetzt durch amylsiloxanhaltiges PDMS
20	9	*	*	Vergleich mit eingesponnenem PDMS, Viskosität 100 cSt aber <u>ohne</u> ethoxyliertes PDMS
25	* Aus diesem Versuchsteil wurde kein textiles Flächengebilde hergestellt, da es beim Schären zu ständigen Fadenverkordelungen kam, die laufend zu Fadenbrüchen führten.			

30 Auch in dieser Serie ist wieder die deutliche Verbesserung der optischen Gleichmäßigkeit um 0,42 bis 1,08 Notenpunkte zu erkennen, wenn die Einspinnzusätze gemäß der Erfindung eingesetzt werden.

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern aus Polyharnstoff-Polyurethanen durch Trockenspinnen oder Naßspinnen mit den Schritten Verspinnen, Entfernen des Spinnlösungsmittels, Präparieren, gegebenenfalls Drallen und Wickeln der gesponnenen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß der Spinnlösung vor dem Verspinnen
 - A) von 0,8 bis 2 Gew. % Polydimethylsiloxan einer Viskosität von 50 bis 300 cSt und
 - B) von 0,2 bis 0,6 Gew. % ethoxyliertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 20 bis 150 cSt,
 40 jeweils gemessen bei 25 °C mit einem Kugelfallviskosimeter, zugesetzt werden, wobei sich die angegebenen Gewichtsprocente auf den Gehalt in der fertigen Faser beziehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastanfasern durch Trockenspinnen erzeugt werden.
- 45 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polydimethylsiloxan zu ethoxyliertem Polydimethylsiloxan in der fertigen Faser 1:1 bis 5:1 beträgt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht (Zahlenmittel) des ethoxylierten Polydimethylsiloxan von 600 bis 4.000 beträgt.
- 50 5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das ethoxylierte Polydimethylsiloxan eines der allgemeinen Formel (I)



5

ist, in der PE der einbindige Rest $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}(\text{Eo})_m\text{Z}$ ist, in dem Z Wasserstoff oder einen C_1 - C_6 -Alkylrest und Eo eine Ethylenoxideinheit bedeutet und X, Y und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl größer oder gleich 1 stehen und so gewählt sind, daß das Molekulargewicht von 4.000 nicht überschritten wird.

10

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polydimethylsiloxane A) und B) in Form einer 15 bis 22 Gew.-%igen Stammlösung im Spinnlösungsmittel, bezogen auf den Anteil der von A) + B) der Spinnlösung zugefügt werden.

15

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Einzeltiter der gesponnenen Fäden von 10 bis 160 dtex beträgt.

20

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gesponnenen Fasern multifile Fasern mit 3 bis 5 Kapillaren sind und einen Gesamttiter von 30 bis 60 dtex aufweisen.

9. Elastanfasern erhältlich aus einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 3440

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,A	EP-A-0 579 979 (BAYER AG) * Seite 7, Zeile 37 - Zeile 47; Beispiel 3 *	1-9	D01F6/70

A	EP-A-0 397 121 (KURARAY CO., LTD.) * Seite 5, Zeile 25 - Zeile 46; Beispiel 10 *	1-9	

A	EP-A-0 393 422 (BAYER AG) * Seite 5, Zeile 19 - Zeile 25 * * Seite 6, Zeile 5 - Zeile 20 *	1-9	
D	& DE-A-39 12 510		

A	EP-A-0 317 273 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * Beispiel *	1-9	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 1994	Prüfer TARRIDA TORRELL, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (12.81) (P04.00)